

Mg-замещенного цеолита. Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском анализаторе 2D PHASER «Bruker» (CuK_α - излучение, $2\theta=20-80^\circ$).

На дифрактограмме исходного образца природного цеолита наблюдалось большое число пиков различной интенсивности с большим разбросом значений межплоскостных расстояний d : от 2,12 Å до 9 Å. Если сопоставить результаты экспериментальных рентгенографических данных, с данными карточки JCPDS, легко можно установить, что исследуемый образец является высококремнистым цеолитом – морденитом, который имеет характерные для морденитовой фазы интерференционные максимумы при брэгговских углах $2\theta = 6,5; 9,8; 13,5; 14; 19,5; 22; 25,5; 26; 27; 28$ и т. д. Идентификация присутствующих в исследуемом образце фаз подтверждает, что материал образцов содержит, в основном, морденитовую фазу (выше 75 %), кварц и небольшое количество полевого шпата – анортита. После ионного обмена на дифрактограмме появляются новые пики, что соответствует именно катионному обмену, так как никаких структурных изменений минерала не произошло.

Согласно экспериментам ионный обмен исходных катионов на катионы магния не оказывает влияние на термическую стабильность цеолита Нахчывана. Как известно нашими исследованиями структура цеолита Нахчывана стабильна до 960°C . Ионный обмен на катионы магния не оказывает влияние на термическую устойчивость, то есть природный образец после ионного обмена также стабилен до 960°C . Нами установлено, что ионный обмен исходных катионов на катионы магния повлиял на объем пор природного образца (силикатный модуль), что может оказать серьезное влияние на его адсорбционные и каталитические свойства. В результате катионного обмена полученный магнийзамещенный цеолит является высококремнеземным цеолитом, обладает высоким значением силикатного модуля.

Литература

1. Альтшулер Г. Н., Шкуренко Г. Ю. Катионный обмен на гейландите //Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – №. 2. – С. 334-336.
2. Белова Т. П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – №. 5. – С. 630-635.
3. Белова Т. П., Гавриленко Ю. С., Ершова Л. С. Адсорбция меди, никеля, кобальта и железа натуральным цеолитом из водных растворов в динамическом режиме //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – №. S2.
4. Помазкина О. И., Филатова Е. Г., Пожидаев Ю. Н. Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами //Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №. 3. – С. 262-267.

КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ $\text{C}_3\text{-C}_4$ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.М. Маслиенко, Д.В. Педаш, В.В. Хасанов

Научный руководитель – профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одной из наиболее актуальных проблем современной нефти – и газопереработки является разработка эффективных процессов переработки природного и попутного нефтяного газа в различные ценные продукты. Осуществить химическое превращение низших алканов $\text{C}_1\text{-C}_4$ компонентов природного и попутного газов в жидкие углеводороды в одну стадию невозможно без применения высокоактивных катализаторов [1-5]. Наиболее перспективными для конверсии низших алканов $\text{C}_2\text{-C}_4$ в низшие олефины, арены и другие ценные продукты являются модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов [6-10]. Целью данной работы являлось сравнение каталитической активности промышленного катализатора и цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-СОФ в процессе конверсии низших алканов $\text{C}_1\text{-C}_4$ в жидкие углеводороды (арены). В работе использовали высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем 45 (Н-ЦКЕ-СФ), синтезированные из щелочных алюмокремнегелей при $170\text{-}175^\circ\text{C}$ в гидротермальных условиях с использованием спиртовой фракции (побочный продукт производства капролактама) в качестве органической структурообразующей добавки [11], и промышленный цеолитсодержащий катализатор.

Эксперименты проводили на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора (объем катализатора 6 см^3) в интервале $525 - 600^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $W = 240\text{ ч}^{-1}$, давление атмосферное. Состав исходного сырья (по массе): метан – 0,3 %, этан – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. Реакция для каждой температуры длилась 2 ч. Качественный и количественный анализы продуктов и исходного сырья проводился с использованием газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проводили на кварцевой насадочной колонке ($l= 3\text{ м}$, $d= 3\text{ мм}$), наполненной 8% $\text{NaOH/Al}_2\text{O}_3$, на детекторе по теплопроводности. Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной кварцевой колонке DB-1 ($30\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,5\text{ мкм}$), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе, газ-носитель – гелий. Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1 – УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии низших алканов C₂-C₄ на промышленном и цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ, W= 240ч⁻¹

Наименование	Катализатор Н-ЦКЕ-СФ				Промышленный			
	525	550	575	600	525	550	575	600
Температура, С°								
Конверсия, %	71,6	78,7	78,6	85,6	61,7	71,1	74,8	88,4
Метан	26,9	31,6	33,7	36,2	15,2	22,8	30,0	37,1
Этан	21,5	22	20,7	19,4	9,4	10,9	11,7	11,5
Этилен	2,5	3,9	5,8	8,3	5,1	7,2	9,6	11,8
Пропан	42,8	36,5	33,2	28,9	50,5	39,6	28,4	18,3
Пропилен	2,6	3,1	4,2	5,2	6,1	7,7	8,9	9,0
Изобутан	1,6	1,1	0,8	0,5	1,7	1,1	0,59	0,24
Бутан	1,9	1,3	1,1	0,7	2,5	1,6	0,90	0,42
Выход газовой фазы, %	63,5	56,2	53,7	49,9	72,7	70,3	64,9	62,5
Бензол	2,7	5,3	0,7	5,7	2,7	5,1	7,5	11,3
Толуол	35,7	21,5	13,1	20,1	20,2	26,8	31,4	34,3
Этилбензол	3,6	2,1	2,4	1,7	2,1	2,3	2,4	2,6
p,m-ксилолы	24,1	15,4	19,2	13,1	23,7	23,6	21,6	18,1
o-ксилол	7,9	5,5	7,5	4,9	8,6	8,3	7,5	6,4
m-этилтолуол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,08	0,07	0,08
Мезитилен	0,2	0,2	0,2	0,1	0,21	0,19	0,17	0,16
Псевдокумол	2,0	1,8	2,6	1,5	2,5	2,3	1,9	1,6
1,2,3-дриметилбензол	1,0	0,9	1,2	0,8	1,2	1,1	0,9	0,74
m-диэтилбензол	0,2	0,3	0,3	0,2	2,5	2,1	1,5	0,97
1,2-диметил-3-этилбензол	0,6	0,5	0,7	0,5	0,72	0,66	0,57	0,47
C ₁₀ -арены	0,8	0,8	1	0,7	0,15	0,11	0,12	0,15
1,3,5-триметил-2-этилбензол	0,9	0,8	1,2	0,9	7,0	6,0	4,3	2,9
C ₁₁ -арены	4,1	5,3	6,4	5,4	4,0	4,2	3,5	2,8
Нафталин	10,2	20,1	22,7	19,4	1,9	2,8	2,7	3,6
β-метилнафталин	4,6	13,1	13,5	15,5	5,2	3,8	3,7	4,1
α-метилнафталин	1,6	5,2	5,3	6,4	2,2	1,8	1,7	2,0
β-этилнафталин	0,2	0,7	0,7	1,1	0,09	0,03	0,01	0,01
α-этилнафталин	0,2	0,7	0,7	1,2	0,13	0,2	0,22	0,24
2,6-диметилнафталин	0,2	0,8	0,8	1,4	0,54	0,97	0,96	0,92
Выход жидкой фазы, %	36,5	43,8	46,3	50,1	37,3	29,7	35,1	37,5

Исходя из полученных результатов, степень конверсии попутного нефтяного газа повышается с увеличением температуры для обоих исследуемых образцов в диапазоне температур 525-600 °С. В основном, это вызвано увеличением выхода непредельных углеводородов C₂-C₄ в газовой фазе и аренов (бензол, толуол, ксилолы) в жидкой фазе. В целом, у промышленного образца катализатора степень конверсии ниже, чем у чистого катализатора Н-ЦКЕ-СФ. В газообразных продуктах реакции с повышением температуры реакции наблюдается общее уменьшение содержания низших алканов (кроме метана) и увеличение содержания алкенов для обоих образцов, что обусловлено протеканием реакции крекинга. Также для обоих образцов катализаторов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, что объясняется реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры, причем при исследовании на промышленном катализаторе выход олефинов больше по сравнению с чистым образцом [12-14]. В результате на промышленном образце выход ароматических углеводородов меньше, чем на чистом.

В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 600 °С наблюдается увеличение содержания бензола для обоих образцов. Содержание толуола с увеличением температуры растет только для промышленного образца; а для чистого образца выход толуола растет в диапазоне 575 – 600 °С. Для катализатора Н-ЦКЕ-СФ выход жидких углеводородов C₁₁₊ с ростом температуры значительно увеличивается. Для промышленного катализатора наблюдается обратная тенденция - выход нафталина и его гомологов значительно меньше.

В сравнении с промышленным катализатором образец Н-ЦКЕ-СФ обладает большей селективностью по бензолу и нафталину при высоких температурах. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для обоих образцов, максимальный выход жидких углеводородов (50,1 мас. %) наблюдается при температуре 600 °С для катализатора Н-ЦКЕ-СФ.

На основе полученных данных можно заключить, что применение разных типов катализаторов дает различные результаты. Применение катализатора типа Н-ЦКЕ-СФ позволяет увеличить выход жидких продуктов на 10-12 % по сравнению с промышленным цеолитсодержащим катализатором. Таким образом, изучение процессов превращения низших алканов C₃-C₄ в присутствии различных типов катализаторов крайне необходимы для создания наиболее эффективных каталитических систем и разработки технологий на их основе по переработке природного и попутного нефтяных газов.

Литература

1. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В Сб.: «Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А.Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II; Томский политехнический университет; под ред. А. Ю. Дмитриева. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. Т. 2. С. 44–47.
2. Восмерилов А.В., Ерофеев В.И. Исследование каталитической активности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов.// Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 7. – С. 1152 – 1156.
3. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils.// Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 7. P. 1083–1088.
4. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals.// Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
5. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
6. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
7. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified with Alkali Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
8. Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C₃-C₄ alkanes.// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – V. 42. – № 5. – P. 550–555.
9. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А. Получение ароматических углеводородов из низших алканов C₃-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10, ч. 3. – С. 433–437.
10. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Конверсия попутных нефтяных газов C₃-C₄ на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисидами состава Mo-P-Co. // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 7. – С. 7–11.
11. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения. // Пат. RU № 2313486. 2007. Опул.: 27.12.2007.
12. Pidko E.A., Santen R.A.V. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5: A comprehensive DFT study. // J. Phys. Chem.: C. – 2007. – V. 111. – № 6. – P. 2643 – 2655.
13. Bhan A., Delgass W.N., Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.
14. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation. // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – P. 449–456.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ И СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ
УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Ю.Н.Мордвинова¹, А.С. Ильина¹, Ю.В. Лоскутова²

Научный руководитель – доцент к.х.н. Е.М. Березина¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Добыча нефти неизбежно сопровождается образованием водонефтяных эмульсий, разделение которых составляет главную задачу промышленной подготовки нефти. Лабораторные исследования по подбору эффективного деэмульгатора (ДЭ) являются общепринятым и практически единственным методом, обеспечивающим технологический процесс обезвоживания нефти. Метод «Bottle test» позволяет быстро и достоверно оценить эффективность разрушения водонефтяных эмульсий ДЭ за счет оценки динамики их разрушения, качества выделяющейся воды, наличия на границе раздела фаз промежуточного слоя и остаточного содержания воды в отстаившейся нефти [1-2].

В качестве объекта исследования была взята нефть И107 месторождения Иркутской области. Содержание примесей в образце не превышает 0,03 % мас., по содержанию смол и асфальтенов нефть является малосмолистой (менее 10 % мас.), по содержанию парафинов – малопарафинистой (меньше 2 % мас.).

Устойчивые эмульсии с содержанием воды 10 и 50 % мас. были приготовлены в лабораторных условиях при перемешивании на механической мешалке (2500 об/мин, 10 мин, 20 °С). В качестве водной фазы была использована деминерализованная (ДВ) и свободная пластовая вода (ПВ) с минерализацией 485,42 г/дм³ и плотностью 1286 кг/м³. Для изучения процесса разрушения эмульсий и обезвоживания нефти методом «Bottle test» использовали 6 промышленных ДЭ российского производства. Условия проведения эксперимента: концентрации ДЭ – 20 и 40 г/т нефти, температура отстаивания – 20, 30 и 40 °С, время – 1 ч (рисунок 1).